PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H05K 3/38

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40764

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. August 1999 (12.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE99/00243

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 1999 (25.01.99)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 06 190.0

3, Februar 1998 (03.02.98)

DE

198 30 038.7

26. Juni 1998 (26.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Erasmusstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRIESER, Udo [DE/DE]; Kanalstrasse 1 A, D-13599 Berlin (DE). MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8 B, D-14109 Berlin (DE).

EFFERT, BRESSEL UND (74) Anwalt: Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

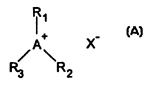
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: PROCESS AND SOLUTION FOR THE PRELIMINARY TREATMENT OF COPPER SURFACES

(54) Bezeichnung: LÖSUNG UND VERFAHREN ZUM VORBEHANDELN VON KUPFEROBERFLÄCHEN

(57) Abstract

The invention concerns processes and solutions for the preliminary treatment of copper surfaces which are subsequently to be firmly bonded to organic substrates. The solution is used, in particular, for firmly bonding laminated multilayered printed circuit boards and for firmly bonding resists



to the copper surfaces of printed circuit boards. The solutions contain (a) hydrogen peroxide; (b) at least one acid; (c) at least one nitrogen-containing, five-membered heterocyclic compound which does not contain any sulphur, selenium or tellurium atom in the heterocycle; and (d) at least one adhesive compound from the group consisting of sulfinic acids, seleninic acids, tellurinic acids, heterocyclic compounds containing at least one sulphur, selenium and/or tellurium atom in the heterocycle, and sulfonium, selenonium and telluronium salts having the general formula (A), in which A stands for S, Se-or-Te; R1, R2 and R3 stand for alkyl, substituted alkyl, alkenyl, phenyl, substituted phenyl, benzyl, cycloalkyl, substituted cycloalkyl, R1, R2 and R3 being the same or different; and X- stands for an anion of an inorganic or organic acid or hydroxide, provided that the acid selected to constitute component (b) is not identical to the sulfinic, seleninic or tellurinic acids selected as component (d).



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Lösungen und Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes mit organischen Substraten. Die Lösung wird insbesondere zum haftfesten Laminieren von Mehrlagenleiterplatten und zum haftfesten Aufbringen von Resisten auf die Kupferflächen von Leiterplatten eingesetzt. Die Lösung enthält a) Wasserstoffperoxid, b) mindestens eine Säure, c) mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus aufweist, sowie d) mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, heterocyclischen Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalzen mit der allgemeinen Formel (A), wobei A = S, Se oder Te, R1, R2 und R3 jeweils gleich oder unterschiedlich sind, und X- = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder Hydroxid, mit der Maßgabe, daß die für Komponente b) ausgewählte Säure nicht mit den für Komponente d) ausgewählten Sulfin-, Selenin- oder Tellurinsäuren identisch ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Kalico	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PΤ	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumlinien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	L	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Bstland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Lösung und Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen

Beschreibung:

30

Die Erfindung betrifft eine Lösung und ein Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den vorbehandelten Kupferoberflächen und Kunststoffsubstraten. Die Lösung dient vorzugsweise zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Zweck der nachfolgenden Bildung eines haftfesten Verbundes zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Leiterplatten-Kunstharzinnenlagen sowie zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatten zum haftfesten Verbinden der Kupferschichten mit aus Kunststoffen bestehenden Resisten.

Bei der Herstellung von Leiterplatten werden verschiedene Teilprozesse durchgeführt, bei denen Kupferoberflächen haftfest an ein organisches Substrat gebunden werden müssen. In einigen Fällen muß die geforderte Haftfestigkeit der gebildeten Verbindungen auch über einen sehr langen Zeitraum gewährleistet sein. In anderen Fällen muß eine haftfeste Verbindung nur zeitweilig bestehen, beispielsweise wenn das organische Substrat nur während des Herstellprozesses der Leiterplatte auf den Kupferoberflächen verbleibt. Beispielsweise muß die haftfeste Verbindung von Trockenfilmresisten, die zur Strukturierung der Leiterzüge auf Leiterplatten dienen, mit den Kupferoberflächen nur während des Leiterplattenherstellverfahrens gewährleistet sein. Nach der Bildung der Leiterzugstrukturen können die Resiste wieder entfernt werden.

Die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der Haftfestigkeit besteht darin, die Kupferoberflächen vor dem Bilden der Verbindung anzuätzen und dabei aufzurauhen. Hierzu werden Mikroätzlösungen, beispielsweise schwefelsaure Lösungen von Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxodisulfat, verwendet.

2

Ein weiteres Verfahren ist in US-A-3,645,772 beschrieben. Danach wird eine Vorbehandlungslösung für die Kupferoberflächen verwendet, die beispielsweise 5-Aminotetrazol enthält.

Eine Langzeitstabilität ist insbesondere beim Laminierprozeß für Mehrlagenleiterplatten erforderlich. Für diese Zwecke sind andere Vorbehandlungsverfahren für die Kupferoberflächen erforderlich.

Bei der Herstellung von Mehrlagenleiterplatten werden mehrere Leiterplatteninnenlagen zusammen mit isolierenden Kunstharzlagen (sogenannte prepregs:
mit Glasfasernetzen verstärkte Epoxidharzfolien) laminiert. Der innere Zusammenhalt eines Laminats muß während der gesamten Lebensdauer der Leiterplatte aufrechterhalten bleiben. Hierzu müssen die auf den Innenlagen aufliegenden Kupferschichten, vorzugsweise die Leiterzugstrukturen, oberflächlich behandelt werden. Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Verfahren entwickelt.

20

25

30

Das für die Vorbehandlung vor Laminierverfahren üblicherweise angewendete Verfahren besteht darin, eine Oxidschicht auf den Kupferoberflächen zu bilden. Bei diesem als Schwarz- oder Braunoxidverfahren bekannten Prozeß werden sehr aggressive Reaktionsbedingungen zur Oxidbildung eingestellt. Ein Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß die die Haftfestigkeit zur Kunstharzlage vermittelnde Oxidschicht nur eine geringe Beständigkeit gegen saure, insbesondere salzsaure, Behandlungslösungen aufweist, so daß sie bei Nachfolgeprozessen zur Metallisierung der Durchgangsbohrungen in Leiterplatten angegriffen und der Haftverbund unter Bildung von Delaminationen an den angegriffenen Stellen wieder aufgehoben wird (pink ring-Phänomen: von außen sichtbarer Angriff der Schwarzoxidschicht in unmittelbarer Umgebung eines Loches in Leiterplatten durch Verfärbung der ursprünglich schwarzen Oxidschicht, bei der die rosafarbene Kupferschicht der Innenlage als ringförmiger Defekt erkennbar wird; wedge void-Phänomen: in einem durch eine behandelte Bohrung in Leiterplatten angefertigten Querschliff erkennbarer Defekt in Form einer Spaltbildung zwischen einer Kupferinnenlage und dem angrenzenden Leiterplattenharz

3

durch den Angriff von sauren Behandlungslösungen auf die Schwarzoxidschicht).

Eine Lösung des vorstehend beschriebenen Problems besteht darin, die Oxidschicht vor dem Laminierprozeß oberflächlich zu reduzieren. Das reduzierte Schwarzoxid weist gegenüber den bei der Durchkontaktierung der Durchgangslöcher verwendeten Chemikalien eine höhere Stabilität auf als normales Schwarzoxid. Durch den zusätzlichen Reduktionsschritt werden jedoch erhebliche Kosten verursacht. Zudem sind die für die Reduktionsbehandlung verwendbaren Chemikalien gegen Oxidation durch Luft wenig beständig, so daß die Standzeit der Bäder und die Haltbarkeit der Ergänzungschemikalien begrenzt sind. Dieses Problem soll nach JP-A-08097559 dadurch behoben werden, daß die reduzierten Kupferoxidschichten anschließend mit einer Schutzschicht versehen werden, indem diese mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, in der eine Aminothiazol- und/oder Aminobenzothiazol-Verbindung enthalten ist. Jedoch können damit zum einen das Kostenproblem der teuren Reduktionschemikalien und deren mangelnde Oxidationsbeständigkeit und zum anderen auch die Säureinstabilität der Schicht nicht vollständig behoben werden.

5

10

15

20

25

30

Eine andere Möglichkeit zur Haftvermittlung besteht darin, die Kupferoberflächen mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung einer Azolverbindung zu behandeln. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus WO 96/19097 A1 bekannt. Danach werden die Kupferoberflächen mit einer Lösung behandelt, in der 0,1 bis 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid, eine anorganische Säure, beispielsweise Schwefelsäure, ein organischer Korrosionsinhibitor, beispielsweise Benzotriazol, und ein Netzmittel enthalten sind. Durch die Ätzwirkung von Wasserstoffperoxid werden die Kupferoberflächen angeätzt, so daß mikrorauhe Oberflächen entstehen.

Auch aus US-A-4,917,758 sind Ätzlösungen bekannt, die jedoch zum Abdünnen von Kupferkaschierungen auf den Leiterplattenmaterialien dienen. In diesen Lösungen sind ebenfalls Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure sowie eine Stickstoff enthaltende Verbindung, vorzugsweise Aminobenzoesäure, Aminotetrazol oder Phenylharnstoff, enthalten.

4

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und insbesondere eine Vorbehandlungslösung und ein Verfahren bereitzustellen, um eine haftfeste Verbindung von Kupferoberflächen zu Kunststoffoberflächen zu ermöglichen. Das Verfahren soll einfach, sicher in der Handhabung und billig sein. Es ist ferner wichtig, daß durch Behandlung mit der Lösung auch eine Materialverbindung erhältlich ist, die bei Nachfolgeprozessen beim Herstellen von Leiterplatten, beispielsweise bei der Metallisierung von Durchgangsbohrungen im Leiterplattenmaterial, nicht zu Problemen führt (pink ring-, wedge void-Bildung). Vorzugsweise soll die Vorbehandlungslösung daher für die Anwendung beim Leiterplattenherstellverfahren einsetzbar sein.

Gelöst wird dieses Problem durch die Lösung gemäß Anspruch 1 und das Behandlungsverfahren gemäß Anspruch 18.

Die erfindungsgemäße Lösung dient zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes mit Kunststoffsubstraten und enthält

20

25

30

5

10

- a. Wasserstoffperoxid,
- b. mindestens eine Säure,
- c. mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus aufweist, sowie
- d. zusätzlich mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, heterocyclischen Verbidungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalzen, wobei die Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalze Verbindungen mit der allgemeinen Formel A sind



5

wobei A = S, Se oder Te,

 R_1 , R_2 und R_3 = Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils gleich oder unterschiedlich sind, und X^- = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder Hydroxid,

10

mit der Maßgabe, daß die für Komponente b. ausgewählte Säure nicht mit den für Komponente d. ausgewählten Sulfin-, Selenin- oder Tellurinsäuren identisch ist.

15

Es sollen haftvermittelnde Verbindungen ausgewählt werden, die in der sauren, vorzugsweise schwefelsauren, Lösung eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

20

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Kupferoberflächen mit der Lösung in Kontakt gebracht.

.

Das der Erfindung zugrunde liegende Problem wird insbesondere auch durch die Verwendungsmöglichkeiten der Lösung nach den Ansprüchen 19 und 20 gelöst. Danach dient die vorgenannte Lösung vorzugsweise zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Kunstharzlagen sowie zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatten zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferschichten und aus Kunststoffen bestehenden Resisten.

30

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

6

Bevorzugte Sulfinsäuren sind haftvermittelnde Verbindungen mit der chemischen Formel B

$$R_4R_5N$$
 SO_2H NR_6

mit R_4 , R_5 und R_6 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder R_7 -(CO)- mit R_7 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_4 , R_5 und R_6 gleich oder unterschiedlich sein können,

und aromatische Sulfinsäuren.

5

10

Vorzugsweise ist Formamidinsulfinsäure als haftvermittelnde Verbindung in der Lösung enthalten. Als aromatische Sulfinsäuren können bevorzugt Benzolsulfinsäure, Toluolsulfinsäuren, Chlorbenzolsulfinsäuren, Nitrobenzolsulfinsäuren und Carboxybenzolsulfinsäuren eingesetzt werden.

Als haftvermittelnde heterocyclische Verbindungen können vorzugsweise auch Thiophene, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole und Thiatriazole eingesetzt werden.

Geeignete Thiophene sind Verbindungen mit der chemischen Formel C

mit R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R₁₂-CONH- mit

R₁₂ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ gleich oder unterschiedlich und Teil von an den Thiophenring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringen sein können.

5

Besonders bevorzugte Thiophene sind Aminothiophencarbonsäuren, deren Ester und Amide. Beispielsweise kann 3-Aminothiophen-2-carbonsäuremethylester vorteilhaft eingesetzt werden.

10

Geeignete Thiazole sind Verbindungen mit der chemischen Formel D:

15

Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, sub-

mit R_{13} , R_{14} , $R_{15} =$

stituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, 20 Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R₁₆-CONH- mit R₁₆ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R₁₃, R₁₄ und R₁₅ gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Thiazolring kondensierten homo- oder heterocycli-25 schen Ringes sein können.

30

Besonders geeignete Thiazole sind Aminothiazole sowie substituierte Aminothiazole. Ferner sind bevorzugte Thiadiazole haftvermittelnde Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiadiazolen und substituierten Aminothiadiazolen.

Ferner werden als Sulfoniumsalze vorzugsweise Trimethylsulfonium-, Triphenylsulfonium-, Methioninalkylsulfonium- und Methioninbenzylsulfoniumsalze als haftvermittelnde Verbindungen eingesetzt.

Als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, können monocyclische und polycyclische kondensierte Ringsysteme eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Verbindung einen anellierten Benzol-, Naphthalin- oder Pyrimidinring enthalten. Für die Auswahl dieser Verbindungen ist zu beachten, daß diese in der sauren Lösung eine ausreichende Löslichkeit aufweisen sollen. Vorzugsweise sind Triazole, Tetrazole, Imidazole, Pyrazole und Purine bzw. deren Derivate in der Lösung enthalten.

Die Lösung enthält insbesondere Triazole mit der chemischen Formel E1

15

20

mit R₁₇, R₁₈ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyalkyl, wobei R₁₇ und R₁₈ gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Triazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können.

25

Besonders bevorzugt sind Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol und Dimethylbenzotriazol.

30 Außerdem kann die Lösung Tetrazole mit der chemischen Formel E2 enthalten

9

mit R₁₉ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R₂₀-CONH mit R₂₀ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl.

Als bevorzugte Tetrazolverbindung können 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol eingesetzt werden. Als bevorzugte Imidazolverbindung kann Benzimidazol verwendet werden. 5-Aminotetrazol, 5-Phenyltetrazol, Benzotriazol, Methylbenzotriazol und Ethylbenzotriazol sind insbesondere wegen deren guter Löslichkeit in der Vorbehandlungslösung und wegen der leichten Verfügbarkeit bevorzugte Verbindungen.

Bevorzugte Kombinationen sind Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol, 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol als Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen mit Aminothiophencarbonsäuren, deren Estern und Amiden, Aminothiazolen und substituierten Aminothiazolen als heterocyclische Verbindungen.

20

25

30

5

10

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine außerordentlich einfache Vorbehandlung von Kupferoberflächen für die nachfolgende haftfeste Verbindung mit Kunststoffen sicher. Im wesentlichen ist lediglich ein Verfahrensschritt erforderlich, nämlich die Behandlung der Kupferoberflächen mit der erfindungsgemäßen Lösung zur nachfolgenden Bildung eines Verbundes mit organischen Substraten. Die Haftfestigkeit sinkt auch nach langer Zeit nicht ab. Sind die haftvermittelnden Verbindungen in der Lösung nicht enthalten, kann keine annähernd so hohe Haftfestigkeit des Verbundes erreicht werden. Außerdem ist die Langzeitstabilität des Verbundes nach Vorbehandlung mit einer Lösung, die die erfindungsgemäßen haftvermittelnden Verbindungen nicht enthält, wesentlich schlechter als nach Verwendung einer Lösung, die die haftvermittelnden Verbindungen enthält.

10

Darüber hinaus werden die im Zusammenhang mit der Metallisierung von Durchgangslöchern in Leiterplatten entstehenden Probleme, nämlich die Bildung von pink ring und wedge voids, durch den Einsatz dieser zusätzlichen Verbindungen in der Vorbehandlungslösung vermieden, da die mit der erfindungsgemäßen Lösung erzeugten haftvermittelnden Schichten eine ausgezeichnete Säurebeständigkeit aufweisen, während Black Oxide- (Schwarzoxid-) und reduzierte Black Oxide-Schichten gegen salzsaure Lösungen eine gewisse Empfindlichkeit aufweisen. Es hat sich sogar gezeigt, daß sich die Haftfestigkeit eines Verbundes mit organischen Substraten in bestimmten Fällen verbessern läßt, wenn die Kupferoberflächen nach dem Behandeln mit der erfindungsgemäßen Lösung und vor dem Herstellen des Verbundes mit verdünnter Säure behandelt werden. Vorzugsweise kann hierfür Salzsäure eingesetzt werden.

5

10

15

Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Lösung war überraschend, da auch eine alleinige Verwendung der haftvermittelnden Verbindungen in der Vorbehandlungslösung nicht die erwünschte hohe Langzeit-Haftfestigkeit ergibt. Durch Anwendung beider Lösungsbestandteile verfärben sich die Kupferoberflächen und führen zu den gewünschten Eigenschaften.

Zur sicheren Vorbehandlung werden die Kupferoberflächen in der Regel zuerst gereinigt. Hierzu können alle herkömmlichen Reinigungslösungen verwendet werden. Üblicherweise werden Netzmittel und gegebenenfalls Komplexbildner, beispielsweise Triethanolamin, enthaltende wäßrige Lösungen eingesetzt.

Nach dem Spülen der gereinigten Kupferoberflächen können diese mit einer sogenannten Vortauchlösung in Kontakt gebracht werden, die eine der fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Komponente c.) in Wasser gelöst enthält, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 g/l. Durch diese Behandlung wird die haftvermittelnde Schicht im nachfolgenden Behandlungsschritt in zuverlässigerer Weise gebildet. Insbesondere werden eventuelle Verzögerungen der Schichtbildung vermieden; die Schichtbildung startet in diesem Falle unmittelbar mit dem In-Kontakt-Bringen der Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Lösung.

11

Anschließend werden die Oberflächen ohne weitere Spülung in der erfindungsgemäßen Lösung behandelt. Dabei verfärben sich die Kupferoberflächen unter Bildung einer haftvermittelnden Schicht von rosafarben in einen Braunton, je nach Art der eingesetzten Kombination von Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocyclischen und haftvermittelnden Verbindungen.

Durch die Mikroätzwirkung des Wasserstoffperoxids in Verbindung mit der Säure werden mikrorauhe Kupferoberflächen erhalten, die wegen der Oberflächenvergrößerung eine Erhöhung der Haftfestigkeit des nachfolgend gebildeten Verbundes zwischen den Kupferoberflächen und dem Kunststoffsubstrat ermöglicht. Die sich beim Behandeln ändernde Farbe der Oberflächen wird durch eine dünne Kupferoxidschicht hervorgerufen. Es wird außerdem vermutet, daß die Haftfestigkeit des nachfolgend gebildeten Verbundes zusätzlich durch die Bildung einer kupferorganischen Verbindung verbessert wird, die sich wahrscheinlich aus Kupfer bzw. Kupferoxid, der Stickstoff enthaltenden Verbindung und der haftvermittelnden Verbindung auf der Kupferoberfläche bildet. Als Säure ist in der erfindungsgemäßen Lösung vorzugsweise anorganische Säure, besonders bevorzugt Schwefelsäure, enthalten. Grundsätzlich sind aber auch andere Säuren einsetzbar.

20

15

5

10

Zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid gegen einen Zerfall kann die Lösung zusätzliche weitere Verbindungen, beispielsweise p-Phenolsulfonsäure, und als Lösungsmittel Wasser und zusätzlich organische Lösungsmittel, wie Alkohole, enthalten, beispielsweise um die Löslichkeit der darin enthaltenen Bestandteile, insbesondere der Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen und der haftvermittelnden Verbindungen, zu erhöhen.

Zusätzlich können auch weitere anorganische und organische Verbindungen in der Lösung enthalten sein, beispielsweise Kupfersulfat und Netzmittel.

30

25

Die Behandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 60°C durchgeführt. Die Behandlungszeit beträgt bevorzugt 10 bis 600 Sekunden. Je höher die Temperatur eingestellt wird, desto schneller wirkt die Lösung. Daher können gegebenenfalls auch wesentlich kürzere Behandlungszeiten gewählt

12

werden. Unter praktischen Gesichtspunkten wird jedoch vorzugsweise eine mittlere Temperatur gewählt, beispielsweise von 35 bis 45°C, um die Reaktion besser kontrollieren zu können. Mittlere Behandlungszeiten sind 20 bis 90 Sekunden. Außerdem kann sich wegen möglicher Inkompatibilitäten bestimmter Bestandteile der Lösung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise wegen bei erhöhter Temperatur schlecht löslicher Netzmittel, das Erfordernis ergeben, eine obere Temperaturgrenze einzuhalten.

Die in der Lösung bevorzugt eingestellten Konzentrationsbereiche sind:

10

5

	Schwefelsäure, konz.	10 bis 250 g/l
	Wasserstoffperoxid, 30 Gew%	1 bis 100 g/l
	fünfgliedrige Stickstoff enthaltende	
	heterocyclische Verbindungen	0,5 bis 50 g/l
15	haftvermittelnde Verbindungen:	
	Sulfin-, Selenin- oder Tellurinsäure	0,05 bis 10 g/l
	haftvermittelnde heterocyclische Verbindung	0,05 bis 20 g/l
	Sulfonium-, Selenonium- oder	
	Telluroniumsalze	0,01 bis 10 g/l

20

Die optimale Konzentration der vorgenannten Badbestandteile hängt von der Art der eingesetzten Stickstoff enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen und der haftvermittelnden Verbindungen ab.

- Nach der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Lösung werden die Kupferoberflächen wieder gespült, vorzugsweise mit warmem, deionisiertem Wasser. Anschließend werden sie getrocknet, beispielsweise mit heißer Luft.
- Optional können die Kupferoberflächen nach dem Spülen mit verdünnter Säure behandelt werden, vorzugsweise mit 10 Gew.-% Salzsäure oder 10 Gew.-% Schwefelsäure. Behandlungszeiten von 5 Sekunden bis 300 Sekunden sind dabei zweckmäßig. Nach der Säurebehandlung werden die Kupferoberflächen erneut gespült, vorzugsweise mit deionisiertem Wasser.

13

Zur Erhöhung der Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Lösung ist es günstig, die gebrauchsfertige Behandlungslösung kurz vor der Durchführung des Verfahrens anzusetzen. Beispielsweise kann Wasserstoffperoxid mit einer schwefelsauren Lösung der Stickstoff enthaltenden, heterocyclischen und der haftvermittelnden Verbindungen gemischt werden oder kurz vor dem Gebrauch eine bereits angesetzte Lösung ergänzt werden, um die gewünschten Konzentrationen der Einzelbestandteile einzustellen.

Die Behandlung der die Kupferoberflächen aufweisenden Werkstücke kann in üblichen Tauchanlagen durchgeführt werden. Bei der Behandlung von Leiterplatten hat es sich als besonders günstig herausgestellt, sogenannte Durchlaufanlagen einzusetzen, bei denen die Platten in einer horizontalen Transportbahn durch die Anlage geführt und dabei mit den Behandlungslösungen in Kontakt gebracht werden, indem die Platten durch ein Flüssigkeitsbett geführt werden, das durch am Anfang und am Ende der Behandlungsstrecke angeordnete Abquetschwalzen aufgestaut ist, und/oder indem die Platten über geeignete Düsen, beispielsweise Sprüh- oder Schwalldüsen, mit der Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden. Die Leiterplatten können hierzu horizontal oder vertikal oder in jeder beliebigen anderen Ausrichtung gehalten werden.

20

15

5

10

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

25 Durch Vermischen folgender Bestandteile wurde eine wäßrige Lösung hergestellt:

	Schwefelsäure, 96 Gew%	50 ml
	Wasserstoffperoxid, 30 Gew% in Wasser	60 ml
30	Benzotriazol	10 g
	Formamidinsulfinsäure	0,5 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

14

Die Lösung wurde auf 40°C erhitzt, und eine Kupferfolie (Leiterplattenqualität, etwa 25 µm Dicke) wurde 60 sec lang in die Lösung eingetaucht. Nach der Behandlung wurde die Folie mit warmem deionisiertem Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die Kupferfolie wies einen braunen Farbton auf.

5

Die Kupferfolie wurde danach auf ein prepreg (mit Glasfasernetz verstärkte Epoxidharzfolie (FR4-Harz), Type 2125 MT, Dicke 0,1 μm, von Firma Dielektra, DE) laminiert, indem die Kupfer- und die Prepregfolie bei einer Temperatur von 175°C bei einem Druck von 2,5·10⁶ Pa (Δ 25 Bar) zusammen verpreßt wurden.

10

Die Schälfestigkeit der Kupferfolie auf der Prepregfolie wurde gemessen. Es wurden Schälfestigkeitswerte von 9,9 bis 10,6 N/cm ermittelt.

Beispiele 2 bis 10:

15

20

Beispiel 1 wurde jeweils mit einer Lösung wiederholt, die stets folgende Bestandteile aufwies:

Schwefelsäure, 96 Gew.-%

50 ml

Wasserstoffperoxid, 30 Gew.-% in Wasser

60 ml

und zusätzlich die in Tabelle 1 aufgeführten weiteren Bestandteile (heterocyclische S-, Se- und Te-freie Verbindung und haftvermittelnde Verbindung). Die hergestellten Mischungen wurden mit deionisiertem Wasser auf 1 laufgefüllt.

25

Die nach Beispiel 2 behandelte Kupferfolie wies einen rötlichen Farbton auf. Die nach den Beispielen 3 bis 10 behandelten Kupferfolien wiesen einen braunen Farbton auf.

Die Schälfestigkeit wurde in jedem Falle wie nach Beispiel 1 gemessen. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Schälfestigkeit erhalten.

Beispiel 11:

15

Eine Kupferfolie wurde wie in Beispiel 4 behandelt, jedoch wurde die Kupferfolie vor dem Laminieren bei Raumtemperatur 20 Sekunden lang mit 10 Gew.-% Salzsäure behandelt und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült.

5 Es wurde eine Schälfestigkeit ähnlich der von Beispiel 1 erhalten (11,1 bis 11,6 N/cm).

Vergleichsbeispiel:

10 Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings mit einer Lösung, in der keine der haftvermittelnden Verbindungen enthalten war.

Es wurde lediglich eine Schälfestigkeit von 3,6 bis 4,0 N/cm erhalten.

Alle offenbarten Merkmale sowie Kombinationen der offenbarten Merkmale sind Gegenstand dieser Erfindung, soweit diese nicht ausdrücklich als bekannt bezeichnet werden.

Tabelle 1:

2

Bei- spiel	heterocyclische S-, Se-, Te-freie Verbindung	Eingesetzte Menge der heterocyclischen Verbin- dung	haftvermitteInde Verbindung	eingesetzte Menge der haftvermitteln- den Verbindung	Schälfestigkeit
2	5-Aminotetrazol-Hydrat	6,7 g	Formamidinsulfinsäure	19	11,6 - 11,8 N/cm
က	Benzotriazol	10 g	3-Aminothiophen-2-carbonsäuremethylester	3,3 g	8,0 - 8,4 N/cm
4	Benzotriazol	10 g	2-Aminothiazol	8,0 g	8,6 - 8,9 N/cm
2	Benzotriazol	10 g	2-Amino-1,2,4-thiadiazol	3,3 g	8,5 - 9,1 N/cm
9	Benzotriazol	10 g	Natriumbenzolsulfinat	3,3 g	9,1 N/cm
7	Benzotriazol	10 g	2-Amino-4-oxothiazolin	3,3 g	8,7 - 9,1 N/cm
8	Benzotriazol	10 g	Methioninmethylsulfoniumchlorid	0,19	9,5 N/cm
6	Benzotriazol	10 g	Triphenylsulfoniumchlorid, technisch	0,19	9,5 N/cm
5	Benzotriazol	10 g	Benzolseleninsäure	0,7 g	8,7 - 9,1 N/cm

19

15

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche:

- 1. Lösung zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferoberflächen und Kunststoffsubstraten, enthaltend
- a. Wasserstoffperoxid,
- b. mindestens eine Säure und
- c. mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß

d. zusätzlich mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, heterocyclischen Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalzen, enthalten ist, wobei die Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalze Verbindungen mit der allgemeinen Formel A sind

wobei A = S, Se oder Te,

 R_1 , R_2 und R_3 = Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, wobei R_1 , R_2 und R_3 gleich oder unterschiedlich sind, und X^- = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder Hydroxid,

mit der Maßgabe, daß die für Komponente b. ausgewählte Säure nicht mit den für Komponente d. ausgewählten Sulfin-, Selenin- oder Tellurinsäuren identisch ist.

2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Sulfinsäuren aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Sulfinsäuren und Verbindungen mit der chemischen Formel B

5

10

20

25

30

$$R_4R_5N$$
 SO_2H NR_6 B

mit R_4 , R_5 und R_6 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, R_7 -(CO)- mit R_7 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_4 , R_5 und R_6 gleich oder unterschiedlich sind,

enthalten sind.

- 15 3. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Formamidinsulfinsäure als haftvermittelnde Verbindung enthalten ist.
 - 4. Lösung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Sulfinsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Benzolsulfinsäure, Toluolsulfinsäuren, Chlorbenzolsulfinsäuren, Nitrobenzolsulfinsäuren und Carboxybenzolsulfinsäuren, enthalten sind.
 - 5. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine haftvermittelnde heterocyclische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Thiophenen, Thiazolen, Isothiazolen, Thiadiazolen und Thiatriazolen, enthalten ist.
 - 6. Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiophen aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen mit der chemischen Formel C enthalten ist

mit R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R₁₂-CONH- mit R₁₂ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ gleich oder unterschiedlich und Teil von an den Thiophenring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringen sein können.

- 7. Lösung nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiophen aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiophencarbonsäuren, deren Estern und deren Amiden, enthalten ist.
- 8. Lösung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiazol aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen mit der chemischen Formel **D** enthalten ist

20

30

15

25 mit R_{13} , R_{14} , R_{15} =

Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R_{16} -CONH- mit R_{16} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_{13} , R_{14} und R_{15} gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Thiazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können.

- 9. Lösung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiazol aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiazolen und substituierten Aminothiazolen, enthalten ist.
- 5 10. Lösung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiadiazol aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiadiazolen und substituierten Aminothiadiazolen, enthalten ist.
- 11. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 daß mindestens ein Sulfoniumsalz aus der Gruppe, bestehend aus Trimethylsulfoniumsalzen, Triphenylsulfoniumsalzen, Methioninalkylsulfoniumsalzen und Methioninbenzylsulfoniumsalzen, enthalten ist.
 - 12. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Triazolen, Tetrazolen, Imidazolen, Pyrazolen und Purinen, enthalten ist.
 - 13. Lösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Triazol mit der chemischen Formel E1 enthalten ist

25

15

20

mit R₁₇, R₁₈ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyalkyl, wobei R₁₇ und R₁₈ gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Triazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können.

30

14. Lösung nach einem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Triazol aus der Gruppe, bestehend aus Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol und Dimethylbenzotriazol, enthalten ist.

mit $R_{19} =$

15. Lösung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tetrazol mit der chemischen Formel E2 enthalten ist

5

10

25

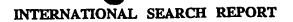
30

Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl oder R_{20} -CONH mit R_{20} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl.

- 16. Lösung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tetrazol aus der Gruppe, bestehend aus 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol, enthalten ist.
- 17. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 20 daß für Komponente b. in der Lösung Schwefelsäure als Säure enthalten ist.
 - 18. Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes der Kupferoberflächen mit Kunststoffsubstraten, bei dem die Kupferoberflächen mit der Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in Kontakt gebracht werden.
 - 19. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Kunstharzlagen.
 - 20. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatten zum Bilden eines haft-

22

festen Verbundes zwischen den Kupferschichten und aus Kunststoffen bestehenden Resisten.



Intx Ional Application No PCT/DE 99/00243

	FICATION OF SUBJECT MATTER H05K3/38		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
B. FIELDS			
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification H05K	symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields see	urched
Electronic de	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
ı			
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 19097 A (ALPHA FRY) 20 June	1996	1,12-15, 17-20
	cited in the application see page 5, line 31 - page 8, line	e 30	17-20
A	US 3 645 772 A (JONES) 29 Februar:		1,5,8,9,
Α	cited in the application	y 1972	20
	see claims		}
A	EP 0 670 379 A (MEC CO.) 6 Septem	ber 1995	1,17-20
	see page 2, line 29 - line 47 see page 3, line 45 - line 47		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1,5,8,9,
^	vol. 96, no. 8, 30 August 1996	22)	18,19
	& JP 08 097559 A (OKUNO CHEM IND 12 April 1996	co),	
	cited in the application		:
	see abstract		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	n annex.
* Special ca	ategories of cited documents :	T" later document published after the inte	mational filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	
filing	date	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	be considered to
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	laimed invention
"O" docum	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or mo ments, such combination being obvious	re other such docu-
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international ser	arch report
3	3 June 1999	10/06/1999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
1	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Mas 1	
ł	Fax: (+31-70) 340-3016	Mes, L	



information on patent family members

Inta. .donal Application No PCT/DE 99/00243

	tocument earch report		Publication date		itent family nember(s)	Publication date
WO 961	9097	A	20-06-1996	AU CN DE EP FI JP JP US	4183596 A 1175344 A 797909 T 0797909 A 972472 A 2740768 B 8335763 A 5800859 A	03-07-1996 04-03-1998 05-03-1998 01-10-1997 11-08-1997 15-04-1998 17-12-1996 01-09-1998
US 364	15772	Α	29-02-1972	NONE		
EP 670	379	Α	06-09-1995	JP JP CN US	2781954 B 7292483 A 1117090 A 5532094 A	30-07-1998 07-11-1995 21-02-1995 02-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inte onales Aktenzeicher PCT/DE 99/00243

A. KLASSIF IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H05K3/38		
Nach der Inte	ernationalen Patentidessitikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
	ter Mindestprüfetoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole H05K		
Recherchler	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	eit diese unter die recherchierten Gebiete fa	allen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete Sc	uctrbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 19097 A (ALPHA FRY) 20. Juni in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 8 30		1,12-15, 17-20
A	US 3 645 772 A (JONES) 29. Februar in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	r 1972	1,5,8,9, 20
A	EP 0 670 379 A (MEC CO.) 6. Septer siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 4 siehe Seite 3, Zeile 45 - Zeile 4	7	1,17-20
	-,	/	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder "A" Veröffe Ahrme "L" Veröffe schel ander ander ool o ausge "O" Veröffe eine i "P" Veröffe	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdeigt werden ider die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	T Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher Tätigkeit beruhend betra "Y Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichung mit veröffentlichung dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "& Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Absendedatum des internationalen Re-	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erfindung itung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist Patentfamilie ist
	3. Juni 1999	10/06/1999	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fay: (-31-70) 340-3018	Bevollmächtigter Bediensteter Mes, L	

2



Intuitionales Aktenzeichen PCT/DE 99/00243

Kategorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	1,5,8,9,
	vol. 96, no. 8, 30. August 1996 & JP 08 097559 A (OKUNO CHEM IND CO), 12. April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung	
		·

2



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inti Ionales Aktenzeichen
PCT/DE 99/00243

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentiamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9619097	Α .	20-06-1996	AU CN DE EP FI JP JP US	4183596 A 1175344 A 797909 T 0797909 A 972472 A 2740768 B 8335763 A 5800859 A	03-07-1996 04-03-1998 05-03-1998 01-10-1997 11-08-1997 15-04-1998 17-12-1996 01-09-1998
US 3645772	A	29-02-1972	KEIN	E	
EP 670379	A	06-09-1995	JP JP CN US	2781954 B 7292483 A 1117090 A 5532094 A	30-07-1998 07-11-1995 21-02-1995 02-07-1996